

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017685

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/24  
B29C 70/06  
H05K 1/03

(21)Application number : 08-177987

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.07.1996

(72)Inventor : URABE HIROYUKI  
NAGAI KEN  
TAKE SHINJI

## (54) PREPREG AND LAMINATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a prepreg having a low permittivity, a low dielectric loss tangent, good copper foil peel strength and good heat resistance and a laminate for electrical insulation materials.

SOLUTION: This invention provides a prepreg prepared by impregnating or coating a base with an epoxy resin composition essentially consisting of an epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule, a copolymer resin essentially consisting of an aromatic vinyl compound and maleic anhydride and a phenol compound having two phenolic hydroxyl groups in the molecule and a laminate prepared by using this prepreg. The laminate has excellent permittivity and excellent heat resistance and good copper foil peel strength and is used for electrical insulation materials.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17685

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24	C F C		C 0 8 J 5/24	C F C
B 2 9 C 70/06			H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
H 0 5 K 1/03	6 1 0		B 2 9 C 67/14	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-177987

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 浦部 博之

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 永井 憲

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 武 伸二

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(54) 【発明の名称】 プリブレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 誘電率及び誘電正接が低く、かつ銅箔ピール強度や耐熱性が良好なプリブレグ、電気絶縁材料用積層板を提供する。

【解決手段】 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(I)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分としてなる共重合樹脂(II)および1分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物(III)を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸又は塗工してなるプリブレグ、並びに該プリブレグを使用してなる積層板。

【効果】 本発明により、誘電特性、耐熱性に優れ、銅箔ピール強度も良好な電気絶縁材料用積層板が得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(I)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分としてなる共重合樹脂(II)および1分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物(III)を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸又は塗工してなるプリプレグ。

【請求項2】 該共重合樹脂(II)が、スチレンと無水マレイン酸からなり、その構成モル比が9:1~5:5、酸価が100~500 mg KOH/g、数平均分子量が500~5,000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有するものである請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該フェノール化合物(III)が、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノール類含有率が10%以上のノボラック樹脂からなる群から選択した1種以上である請求項1記載のプリプレグ。

【請求項4】 該エポキシ樹脂(I)のエポキシ基量をA、該共重合樹脂(II)の酸無水物基量をB、該フェノール化合物(III)中のフェノール性水酸基量をCとした時に、 $A:(B+C)=1:(0.3\sim 1.5)$ である請求項1記載のプリプレグ。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載のプリプレグを用いて積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性の電気絶縁材料用の積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、誘電特性に優れ、かつ耐熱性が良好な樹脂組成物からなる、プリプレグ、及び電気絶縁材料用の積層板に関するものである。本発明で用いる樹脂組成物は、基材への含浸性が良好で、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接が低く、耐熱性や銅箔ピール強度が良好なことから、電気絶縁材料用途への使用に好適である。

【0002】該樹脂組成物を用いた積層板は、優れた誘電特性を有しており、電子部品の高密度実装に伴う、パターンの細密化、信号伝播速度の高速化、高周波信号の低損失化が可能となることから、プリント配線板材料における絶縁層の薄肉化並びに軽量化を達成することができる。また耐熱性が良好なことから、近年主流になりつつある表面実装といった、基板自体が高温度条件下にさらされる製造工程において、材料の強度を維持し、膨張量又は収縮量を低減することが可能であるため、プリント配線板材料の製造工程をより安定したものとすることができる。

## 【0003】

【従来の技術】電子機器用のプリント配線基板として、主にエポキシ樹脂を用いた積層板が広く使用されている。しかし、電子機器における実装密度の増大に伴うパターンの細密化、表面実装方式の定着並びに信号伝播速度の高速化と取り扱う信号の高周波化に伴い、低誘電率

及び低誘電正接化や、耐熱性の向上が強く要望され、樹脂組成、基材などの面から種々検討がなされているのが現状である。

【0004】エポキシ樹脂の硬化剤に、スチレンと無水マレイン酸からなる共重合樹脂が使用できることはよく知られているが、プリント配線板用材料に適用すると、基材への含浸性や銅箔ピール強度が不十分なため、実用化されている事例は見当たらない。この分野の応用例としては、可とう性エポキシ樹脂と上記共重合樹脂等による可とう性の印刷配線板(特開昭49-10946)、エポキシ樹脂、上記共重合樹脂、ジシアンジアミドからなる積層板用組成物(特開平1-221413)、エポキシ樹脂、上記共重合樹脂、ビニル基を有する樹脂、ビニルモノマー等からなる積層板用組成物(特開平2-127415)などが挙げられる。

【0005】特開昭49-10946は、可とう性付与のため、エポキシ希釈剤とアクリルニトリル-ブタジエン共重合体が必須である。特開平1-221413は、ジシアンジアミドを併用するため、誘電特性の悪化や吸湿耐熱性の低下が大きい。特開平2-127415は、ビニルモノマー以外の溶剤を含有しない、いわゆる湿式法プロセス用であり、一般に使用されている有機溶剤を用いる乾式法プロセスには適用できず、応用範囲の限定されたものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまでのエポキシ樹脂積層板は、通常エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を基材に含浸し、加熱して半硬化させたプリプレグを、積層成型することにより製造されているが、低誘電率化の要求及び表面実装のような製造工程の過酷化に対して、満足できる材料が得られていないのが現状である。また、誘電特性、耐熱性などの面から、ポリイミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などを用いた積層板が提案されているが、価格が高価で、成型性や加工性が比較的に難しいため、民生用途に広く適用できない状態となっている。これらの状況から、比較的廉価で、電子部品の高密度化や表面実装に適用可能な、誘電特性に優れ、かつ耐熱性の良好な積層板が強く望まれている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々検討を行った結果、エポキシ樹脂に、硬化剤として、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分としてなる共重合樹脂とフェノール化合物を使用したエポキシ樹脂組成物が、基材への含浸性が良好であること、該エポキシ樹脂組成物から得られる積層板は、誘電率及び誘電正接が低く、かつ銅箔ピール強度や耐熱性が良好であることを見出し、本発明に至った。

【0008】即ち、本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(I)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分としてなる共重合樹脂

(II)および1分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物(III)を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸又は塗工してなるプリプレグ、並びに該プリプレグを使用してなる積層板である。

【0009】本発明の好ましい態様は、該共重合樹脂(II)が、スチレンと無水マレイン酸からなり、その構成比(モル)が9:1~5:5、酸価が100~500 mg KOH/g、数平均分子量が500~5,000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有すること、該フェノール化合物(III)が、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス

フェノール類含有率が10%以上のノボラック樹脂からなる群から選択した1種以上であることである。

【0010】本発明において、該エポキシ樹脂(I)のエポキシ基量をA、該共重合樹脂(II)の酸無水物基量をB、該フェノール化合物(III)中のフェノール性水酸基量をCとした時に、 $A:(B+C)=1:(0.3\sim1.5)$ であることを特徴とするプリプレグであり、これらのプリプレグを使用してなる、低誘電率及び低誘電正接で、耐熱性及び銅箔ピール強度が良好な電気絶縁材料用積層板である。

【0011】本発明のエポキシ樹脂(I)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば、特に限定されるものではなく、代表的な例としては、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ビスフェニル系、ノボラック系、多官能フェノール系、ナフタレン系、脂環式系、アルコール系などのグリシジルエーテル及びこれらのハロゲン化物、グリシジリアミン系、グリシジリエステル系などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することが可能である。

【0012】本発明の共重合樹脂(II)は、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂であれば特に限定されるものではなく、芳香族ビニル化合物の代表的な例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレンなどが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。より好適な樹脂の態様としては、スチレンと無水マレイン酸との構成比率(モル)が9:1~5:5、酸価が100~500 mg KOH/g、数平均分子量が500~5,000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合樹脂である。

【0013】数平均分子量が500未満では、架橋密度が低下するため、耐熱性の向上効果が得られず、5,000を超えると、ワニスの粘度が増加するため、基材への含浸及び塗工性が低下する。共重合樹脂(II)の配合量としては、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が0.3~1.2の範囲で、好ましくは0.5~1.0の範囲であり、0.3未満では誘電特性の向上は少なく、1.2を超えると未反応基が多量に残存するため、耐湿性及び耐薬品性の低下が大きくなる。

【0014】本発明のフェノール化合物(III)は、1分

子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されるものではなく、代表的な例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ビスフェノール、並びにこれらのアルキル化物及びハロゲン化物、更に実質的にビスフェノール類を含有するノボラック樹脂、例えばフェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、並びにこれらのアルキル化物などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能であるが、より好適なものとしては、ビスフェノールF、ビスフェノール類含有率が10%以上(GPC分析による)のノボラック樹脂が挙げられる。

【0015】フェノール化合物(III)の配合量としては、エポキシ基に対するフェノール性水酸基のモル比が0.8以下の範囲で、好ましくは0.2~0.6の範囲である。フェノール化合物(III)を使用しない場合は、銅箔ピール強度の向上がなく、0.8を超えると共重合樹脂(II)の使用量が減少するため、誘電特性の増加や耐熱性の低下が大きくなる。

【0016】本発明では、必要に応じ、周知のエポキシ樹脂硬化剤(酸無水物、アミン化合物など)を、所期の特性を損なわない範囲において、上記共重合樹脂とフェノール化合物と併せて使用することも可能である。本発明では、該樹脂組成物の硬化速度を適宜調節するために硬化促進剤を添加することを妨げない。これらは、エポキシ樹脂の硬化促進剤として一般に用いられているものであれば、特に限定されない。代表的な例としては、イミダゾール類及びその誘導体並びに第3級アミン類などが挙げられる。

【0017】本発明において、更なる低誘電率化を図るため、スチレン又は置換スチレンの低重合体やスチレン付加型フェノール類などを該樹脂組成物に併用することも可能である。その代表例としては、重量平均分子量が300~1,000程度の、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブロム化スチレン等のオリゴマーおよびこれらの共重合オリゴマーや、ポリ( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノールなどが挙げられる。

【0018】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物への熱可塑性樹脂、エラストマー、難燃剤、充てん剤などの添加も可能である。これらは周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定はされない。その代表例としては、熱可塑性樹脂では、ビスフェノールAとエビクロロヒドリンからなる線状高分子量エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂など、及びそのブロム化物や低重合体などが挙げられる。

【0019】エラストマーの代表的な例としては、ポリブタジエン、アクリルニトリル・ブタジエンコポリマー、エポキシ変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性

ポリブタジエン、フェノール変性ポリブタジエン、カルボキシ変性アクリルニトリル・ブタジエンコポリマーなどが挙げられる。難燃剤の代表例としては、ヘキサブロムベンゼン、ブロム化ポリカーボネートのオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤、トリクレジルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェートなどのリン酸エステル系難燃剤、酸化アンチモン、水酸化アルミニウムなどの無機物難燃剤などが挙げられる。

【0020】充てん剤の代表的な例としては、シリカ、マイカ、タルク、ガラス短繊維及び微粉末、中空ガラスなどの無機物粉末、シリコーンパウダー、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリフェニレンエーテルなどの有機物粉末などが挙げられる。

【0021】本発明において、必要に応じ有機溶剤を使用するが、その種類としては、該樹脂組成物と相溶するものであれば、特に限定されるものではない。その代表例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル及びそのアセテート、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、単独もしくは2種以上混合して使用することが可能で基材への含浸性を重視する場合は、沸点 120~200℃程度の溶剤を、併用することが好適である。

【0022】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物に対して、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤などの添加も可能である。これらは周知で一般に使用されるものであれば、特に限定はされない。その代表的な例としては、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、ステルベン誘導体などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0023】上記の該エポキシ樹脂(I)、該共重合樹脂(II)、該フェノール化合物(III)を必須成分とする樹脂組成物を、基材に含浸又は塗工し、加熱等によりB-ステージ化して、本発明のプリプレグを製造する。本発明の基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている、周知のものが使用できる。その材質の代表的な例としては、E、D、S及びQガラスなどの無機物繊維、ポリイミド、ポリエステル及びテトラフルオロエチレンなどの有機繊維、及びそれらの混合物などが挙げられる。

【0024】これらを用いた基材は、その形状により織布、不織布、ローピング、チョブドストランドマット、サーフェシングマットなどが挙げられるが、材質及び形状は、目的とする成型物の用途や性能により適宜選択され、必要により単独もしくは、2種類以上の材質及び形状からの使用が可能である。基材の厚みには特に制限はないが、通常0.03~0.5mm程度を使用し、シランカップリング剤などで表面処理したものや機械的に開繊処理を

施したものは、吸湿耐熱性の面から好適である。

【0025】該基材に対する樹脂組成物の付着量は、乾燥後のプリプレグの樹脂含有率が20~90重量%であり、基材に含浸又は塗工させた後、通常 100~200℃の乾燥機で、1~30分加熱し、半硬化(B-ステージ化)させる方法などにより、本発明のプリプレグを得る。

【0026】本発明の積層板は、前述の本発明のプリプレグを用いて積層成形してなるものである。具体的には本発明のプリプレグを適宜、複数枚重ね、所望によりその片面もしくは両面に、銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成で、積層成形することにより製造する。金属箔は、電気絶縁材料用途で用いられているものであれば特に制限はなく、成形条件としては、通常の電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用でき、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレープ成形機などを使用し、温度 100~250℃、圧力 2~100 kg/cm<sup>2</sup>で、加熱時間0.03~3時間の範囲である。また、本発明のプリプレグと内層用配線板とを組合わせ、積層成形することにより、低誘電率、低誘電正接の絶縁層を有する、多層板を製造することができる。

【0027】

【実施例】

実施例1

スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂(エルフ・アトケム製、商品名; SMA1000A、酸価: 480 mg KOH/g) 30重量部をジメチルホルムアミドに溶解後、アルキルフェノールノボラックエポキシ樹脂とテトラブROMビスフェノールAを反応させたエポキシ樹脂(住友化学製; 商品名; LDK4127、エポキシ当量: 395) 65重量部、ビスフェノールA 5重量部とを混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈後、厚さ 0.1mmのEガラスクロスに含浸塗工し 150℃で5分加熱乾燥して、樹脂含有量45重量%のプリプレグを得た。次に、このプリプレグを7枚重ね、35μmの電解銅箔を上下に配置し、圧力50kg/cm<sup>2</sup>、温度 180℃で 100分間プレスを行い積層板を得た。得られた銅張積層板の物性測定結果を表1に示した。

【0028】実施例2

スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂(エルフ・アトケム製、商品名; SMA3000A、酸価: 285 mg KOH/g) 35重量部をキシレンに溶解後、テトラブROMビスフェノールAジグリシジルエーテル(大日本インキ製、商品名; エピクロン 152、エポキシ当量: 360) 45重量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(住友化学製、商品名; ESCN 220H、エポキシ当量: 212) 10重量部、ビスフェノールA 10重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.03重量部を混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

【0029】実施例3

スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂(SMA3000A) 30重量部をキシレンに溶解後、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル(エビクロン 152) 55重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(油化シェルエポキシ製、商品名;エビコート 828、エポキシ当量: 189) 5重量部、フェノールノボラック樹脂(軟化点: 55℃、水酸基当量: 102、ビスフェノールF含有量: 35%) 10重量部およびジメチルベンジルアミン 0.05重量部とを混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

#### 【0030】実施例4

スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂(SMA2000A) 35重量部をジメチルホルムアミドに溶解後、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル(エビクロン 152) 35重量部、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製、商品名;エビコート 5046、エポキシ当量: 485) 25重量部、ビスフェノールAノボラック(軟化点: 71℃、水酸基当量: 119、ビスフェノールA含有量: 60%) 5重量部、スチレン化フェノール(本州化学製、品名; S-4、重量平均分子量 308) 5重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.02重量部を混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

#### 【0031】比較例1

\* スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂(SMA2000A) 45重量部をジメチルホルムアミドに溶解後、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル(エビクロン 152) 35重量部、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エビコート 5046) 20重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.02重量部を混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

#### 【0032】比較例2

ジシアンジアミド 3重量部をジメチルホルムアミドに溶解後、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エビコート 5046) 90重量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(ESON 220H) 10重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール0.07重量部を混合溶解し、均一なワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

#### 【0033】比較例3

フェノールノボラックを使用せずに、ジシアンジアミド 1重量部を用いる以外は、実施例3と同様にしてワニスを得た。このワニスを使用し、実施例1と同様にして、銅張積層板を得、この物性測定結果を表1に示した。

#### 【0034】

\* 【表1】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
銅箔ピール強度 kgf/cm	1.5	1.6	1.5	1.6	1.2	1.9	1.6
誘電率 (1MHz)	4.1	4.3	4.3	4.2	4.3	4.7	4.4
誘電正接(1MHz)	0.006	0.008	0.009	0.008	0.010	0.019	0.010
吸湿耐熱性*1	○	○	○	○	○	○	×
ガラス転移温度*2 °C	210	195	190	180	190	150	180

注) \*1: D-4/100 処理後 260℃ハンダ浸漬 30秒後の外観変化

○: 異常なし

×: 膨れ発生

\*2: DMA 法による。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明による樹脂組成物からなるプリプレグを用いた電気絶縁材料用積層板は、誘電特性、耐熱

性に優れ、銅箔ピール強度も良好な性能を示していることが明白である。